

10/049503



REC'D	26 SEP 2000
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

EP 00107500

**Aktenzeichen:** 100 26 465.4

EJU

**Anmeldetag:** 27. Mai 2000

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Farbmittelzubereitungen

**IPC:** D 06 P 1/16

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 27. Juli 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident  
Im Auftrag

Agurks

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

## Patentansprüche

1. Farbmittelzubereitungen, enthaltend

5

- A) mindestens ein dispergiertes (A1) oder gelöstes (A2) Farbmittel,
- B) im Fall eines Farbmittels (A1) ein Dispergiermittel,
- 10 C) ein niedermolekulares Polytetrahydrofuran (C1), gewünschtenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren schwerverdampfbaren, in Wasser löslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln (C2) und
- 15 D) Wasser

als wesentliche Bestandteile.

20 2. Farbmittelzubereitungen nach Anspruch 1, die, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung,

0,01 bis 20 Gew.-% der Komponente (A),

25 für den Fall, daß das Farbmittel im wesentlichen ungelöst vorliegt, 0,01 bis 20 Gew.-% der Komponente (B),

0,1 bis 40 Gew.-% der Komponente (C) und

30 mindestens 50 Gew.-% der Komponente (D)

enthalten.

35 3. Farbmittelzubereitungen nach Anspruch 1 oder 2, die als Komponente (C1) ein oder mehrere Polytetrahydrofurane mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  von 150 bis 500 g/mol enthalten.

40 4. Farbmittelzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, die 1 bis 10 Gew.-% der Komponente (C1) und 1 bis 30 Gew.-% der Komponente (C2) enthalten.

5. Farbmittelzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, die als Komponente (C2) ein oder mehrere Lösungsmittel aus der Gruppe mehrwertige Alkohole, Polyethylen- und Polypropylenglykole sowie deren Monoalkylether und Pyrrolidon und N-Alkylpyrrolidone enthalten.
- 10 6. Farbmittelzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 5, die als Komponente (C2), jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 1 bis 10 Gew.-% Glycerin, Sorbit und/oder Propylenglykol, 1 bis 10 Gew.-% Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  von 300 bis 500 g/mol und 1 bis 10 Gew.-% Di- und/oder Triethylenglykolmono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylether enthalten.
- 15 7. Farbmittelzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 6, die als Komponente (A) ein feinteiliges, organisches oder anorganisches Pigment enthalten.
- 20 8. Farbmittelzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 7, die als Komponente (B) ein Dispergiermittel auf der Basis von Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten (B1), von oxalkylierten Phenolen (B2), von Kondensationsprodukten eines mindestens difunktionellen Isocyanats mit jeweils einer isocyanatreaktive Gruppe tragenden Verbindungen (B3) oder von alkoxylierten Hydroxynaphthalinen (B4) enthalten.
- 25 9. Farbmittelzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 8, die zusätzlich Harnstoff und ein Polyethersiloxan-Copolymer enthalten.
- 30 10. Farbmittelzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 9, die zusätzlich ein thermisch oder strahlungchemisch härtbares Bindemittel enthalten.
- 35 11. Verwendung von Farbmittelzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 als Tinten für das Ink-Jet-Verfahren.
- 40 12. Verfahren zum Bedrucken von flächigen oder dreidimensional gestalteten Substraten im Ink-Jet-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man Farbmittelzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 auf das Substrat aufdrückt und den erhaltenen Druck gewünschtenfalls anschließend fixiert.

## Farbmittelzubereitungen

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Farbmittelzubereitungen, welche

10 A) mindestens ein dispergiertes (A1) oder gelöstes (A2) Farbmit-  
tel,

B) im Fall eines Farbmittels (A1) ein Dispergiermittel,

15 C) ein niedermolekulares Polytetrahydrofuran (C1), gewünschten-  
falls im Gemisch mit einem oder mehreren schwerverdampfbaren,  
in Wasser löslichen oder mit Wasser mischbaren organischen  
Lösungsmitteln (C2) und

D) Wasser

20 als wesentliche Bestandteile enthalten.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Farbmit-  
telzubereitungen als Tinten für das Ink-Jet-Verfahren sowie ein  
25 Verfahren zum Bedrucken von flächigen oder dreidimensional ge-  
stalteten Substraten im Ink-Jet-Verfahren, bei welchem diese  
Farbmittelzubereitungen eingesetzt werden.

An die Tinten, die beim Ink-Jet-Verfahren (Tintenstrahldruckver-  
30 fahren wie Thermal Ink Jet, Piezo Ink Jet, Continuous Ink Jet,  
Valve Jet) eingesetzt werden, werden eine Reihe von Anforderungen  
gestellt: Sie müssen zum Drucken geeignete Viskosität und Ober-  
flächenspannung aufweisen, sie müssen lagerstabil sein, d.h., sie  
sollen nicht koagulieren oder flokulieren, und sie dürfen nicht  
35 zur Verstopfung der Druckerdüse führen, was insbesondere bei dis-  
pergierte, also nicht gelöste Farbmittelteilchen enthaltenden  
Tinten problematisch sein kann. Die Anforderungen an die Lager-  
stabilität dieser Tinten beinhaltet zusätzlich, daß sich die dis-  
pergierten Farbmittelteilchen nicht absetzen. Schließlich müssen  
40 die Tinten im Falle des Continuous Ink Jet stabil gegen den Zu-  
satz von Leitsalzen sein und bei Erhöhung des Ionengehaltes keine  
Tendenz zum Ausflocken zeigen. Außerdem müssen die erhaltenen  
Drucke den koloristischen Anforderungen genügen, d.h. hohe Bril-  
lanz und Farbtiefe zeigen, und gute Echtheiten, z.B. Reibeacht-  
45 heit, Lichtecheinheit, Wasserechtheit und Naßreibecheinheit, und gu-  
tes Trocknungsverhalten aufweisen.

Aus der WO-A-99/01516 sind pigmenthaltige Ink-Jet-Tinten bekannt, die sich jedoch von den vorliegenden Farbmittelzubereitungen durch die Komponente (C) unterscheiden.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Farbmittelzubereitungen bereitzustellen, welche vorteilhafte Anwendung im Ink-Jet-Verfahren finden können und insbesondere auch gutes An-schreib- und Dauerschreibverhalten bei gutem Trocknungsverhalten aufweisen.

10

Demgemäß wurden die eingangs definierten Farbmittelzubereitungen gefunden.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen können im wesentlichen unlösliches, dispergiertes Farbmittel (A1) (feinteilige, organische oder anorganische Pigmente oder im Wasser/Lösungsmittel-Gemisch unlösliche Farbstoffe) oder gelöstes Farbmittel (A2) (im Wasser/Lösungsmittel-Gemisch lösliche Farbstoffe) enthalten. Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen auch Farbmittelmischungen enthalten, vorzugsweise liegt jedoch nur ein Farbmittel vor. Bevorzugt sind erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen auf Pigmentbasis. Als Schönungsmittel können diese Pigmentzubereitungen im Farbton dem Pigment ähnliche lösliche Farbstoffe, insbesondere Direkt-, Säure- oder Reaktivfarbstoffe enthalten.

Im folgenden sind Beispiele für geeignete Pigmente (A1) genannt, wobei die Küpenfarbstoffe aufgrund der Überschneidungen mit den organischen Pigmenten mitaufgeführt sind.

30

Organische Pigmente:

- Monoazopigmente:

C.I. Pigment Brown 25;  
C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 und 67;  
C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17,  
22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4,  
49, 49:1, 52:1, 52:2, 53,  
53:1, 53:3, 57:1, 63, 112, 146,  
170, 184, 210, 245 und 251;  
C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74,  
65,  
97, 151 und 183;

40

45

3

- Disazopigmente: C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44;  
C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242;  
C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188;

5

- Anthanthronpigmente: C.I. Pigment Red 168  
(C.I. Vat Orange 3);

10

- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177;  
C.I. Pigment Violet 31;

15

- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177;  
C.I. Pigment Violet 31;

20

- Anthrapyrimidinpigmente: C.I. Pigment Yellow 108  
(C.I. Vat Yellow 20);

25

- Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Red 122, 202 und 206;  
C.I. Pigment Violet 19;
- Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
- Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;

30

- Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24  
(C.I. Vat Yellow 1);
- Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60  
(C.I. Vat Blue 4)  
und 64 (C.I. Vat Blue 6);

35

- Isoindolinpigmente: C.I. Pigment Orange 69;  
C.I. Pigment Red 260;  
C.I. Pigment Yellow 139 und 185;

40

- Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Orange 61;  
C.I. Pigment Red 257 und 260;  
C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und 185;

45

- Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31  
(C.I. Vat Violet 1);

4

- Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Yellow 117, 150 und 153;  
C.I. Pigment Green 8;

5 - Perinonpigmente:

C.I. Pigment Orange 43  
(C.I. Vat Orange 7);  
C.I. Pigment Red 194  
(C.I. Vat Red 15);

10 - Perylenpigmente:

C.I. Pigment Black 31 und 32;  
C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179  
(C.I. Vat Red 23),  
190 (C.I. Vat Red 29) und 224;  
C.I. Pigment Violet 29;

15

- Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2,  
15:3, 15:4, 15:6 und 16;  
C.I. Pigment Green 7 und 36;

20 - Pyranthronepigmente:

C.I. Pigment Orange 51;  
C.I. Pigment Red 216  
(C.I. Vat Orange 4);

25 - Thioindigopigmente:

C.I. Pigment Red 88 und 181  
(C.I. Vat Red 1);  
C.I. Pigment Violet 38  
(C.I. Vat Violet 3);

30 - Triarylcarboniumpigmente:

C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62;  
C.I. Pigment Green 1;  
C.I. Pigment Red 81, 81:1 und  
169;  
C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27

35 - C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);

- C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);

- C.I. Pigment Brown 22;

40

Küpenfarbstoffe (außer den bereits oben genannten):

- C.I. Vat Yellow 2, 3, 4, 5, 9, 10, 12, 22, 26, 33, 37, 46,  
48, 49 und 50;

45

5

- C.I. Vat Orange 1, 2, 5, 9, 11, 13, 15, 19, 26, 29, 30 und 31;
- C.I. Vat Red 2, 10, 12, 13, 14, 16, 19, 21, 31, 32, 37, 41, 51, 52 und 61;
- C.I. Vat Violet 2, 9, 13, 14, 15, 17 und 21;
- C.I. Vat Blue 1 (C.I. Pigment Blue 66), 3, 5, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 25, 26, 29, 30, 31, 35, 41, 42, 43, 64, 65, 66, 72 und 74;
- C.I. Vat Green 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 13, 14, 17, 26, 29, 30, 31, 32, 33, 40, 42, 43, 44 und 49;
- C.I. Vat Brown 1, 3, 4, 5, 6, 9, 11, 17, 25, 32, 33, 35, 38, 39, 41, 42, 44, 45, 49, 50, 55, 57, 68, 72, 73, 80, 81, 82, 83 und 84;
- 20 - C.I. Vat Black 1, 2, 7, 8, 9, 13, 14, 16, 19, 20, 22, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 36, 56, 57, 58, 63, 64 und 65;

anorganische Pigmente:

- 25 - Weißpigmente: Titandioxid (C.I. Pigment White 6), Zink-weiß, Farbenzinkoxid; Zinksulfid, Lithopone; Bleiweiß;
- 30 - Schwarzpigmente: Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black 11), Eisen-Mangan-Schwarz, Spinellschwarz (C.I. Pigment Black 27); Ruß (C.I. Pigment Black 7);
- 35 - Buntpigmente: Chromoxid, Chromoxidhydrat-grün; Chromgrün (C.I. Pigment Green 48); Cobaltgrün (C.I. Pigment Green 50); Ultramariningrün;
- 40 Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36); Ultramarinblau; Eisenblau (C.I. Pigment Blue 27); Manganblau; Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett;
- 45 Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101); Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment

6

Red 108); Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot;

5

Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown 24, 29 und 31), Chromorange;

10

Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42); Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157 und 164); Chromtitangelb; Cadmiumsulfid und Cadmiumzinksulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35); Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34), Zinkgelb, Erdalkalichromate; Neapelgelb; Bis-mutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184);

15

- Interferenzpigmente:

20

Metalleffektpigmente auf der Basis beschichteter Metallplättchen; Perlglanzpigmente auf der Basis metallocidbeschichteter Glimmerplättchen; Flüssigkristallpigmente.

25 Als bevorzugte Pigmente sind dabei Monoazopigmente (insbesondere verlackte BONS-Pigmente, Naphthol AS-Pigmente), Disazopigmente (insbesondere Diarylgelbpigmente, Bisacetessigsäureacetanilidpigmente, Disazopyrazolonpigmente), Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente, Perinonpigmente, Phthalocyaninpigmente, Triarylcarboniumpigmente (Alkaliblaupigmente, verlackte Rhodamine, Farbstoffsalze mit komplexen Anionen), Isoindolinpigmente und Ruße zu nennen.

Beispiele für besonders bevorzugte Pigmente sind im einzelnen:

35 C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 und 43 und C.I. Pigment Green 7.

40 Diese Pigmente können vorteilhaft zur Erstellung von Ink-Jet-Tintensets auf Basis der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen eingesetzt werden. Der Gehalt der einzelnen Tinten an den jeweiligen Pigmenten ist dabei an die jeweiligen Erfordernisse (z.B. Trichromie) anzupassen.

45 Folgende Pigmentkombinationen sind besonders zu empfehlen:

- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und C.I. Pigment Black 7;
- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4 und C.I. Pigment Black 7;
- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 43 und C.I. Pigment Green 7;
- 10 - C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5 und C.I. Pigment Green 7;
- 15 - C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 38 und C.I. Pigment Green 7;
- 20 - C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 43 und C.I. Pigment Green 7.

Als Farbstoffe (A1), die im Wasser/Lösungsmittel-Gemisch im wesentlichen unlöslich sind, eignen sich neben den bereits genannten Küpenfarbstoffen insbesondere Azo-, Anthrachinon-, Chinophthalon-, Benzodifuran-, Methin- und Azamethinfarbstoffe, die frei von sauren bzw. ionischen Gruppen sind.

Beispiele für geeignete Farbstoffe (A1) sind im einzelnen:

- 30 - C.I. Disperse Yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 11:1, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 179, 180, 181, 182, 40 183, 184, 184:1, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227 und 228;
- 45 - C.I. Disperse Orange 1, 2, 3, 3:3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 25:1, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 41:1, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54,

55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69,  
70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84,  
85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 126, 127, 128, 129, 130, 131,  
136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 145, 146, 147 und  
5 148;

- C.I. Disperse Red 1, 2, 3, 4, 5, 5:1, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12,  
13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27,  
28, 29, 30, 30:1, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 41, 43,  
10 43:1, 46, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 55:1, 56, 58, 59, 60,  
61, 63, 65, 66, 69, 70, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 79, 80, 81,  
82, 84, 85, 86, 86:1, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 96, 97,  
98, 100, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111,  
112, 113, 115, 116, 117, 118, 120, 121, 122, 123, 125, 126,  
15 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138,  
139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150,  
151, 151:1, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161,  
162, 163, 164, 165, 166, 167, 167:1, 168, 169, 170, 171, 172,  
173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184,  
20 185, 186, 187, 188, 189, 190, 190:1, 191, 191:1, 192, 193,  
194, 195, 211, 223, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280,  
281, 302:1, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314,  
315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326,  
327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 338, 339,  
25 340, 341, 342, 343, 344, 346, 347, 348, 349, 356 und 367;

- C.I. Disperse Violet 1, 2, 3, 4, 4:1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11,  
12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26,  
27, 28, 29, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43,  
30 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58,  
59, 60, 70, 81, 86, 87, 88, 89, 91, 92, 93, 94, 96 und 97;

- C.I. Disperse Blue 1, 1:1, 2, 3, 3:1, 4, 5, 6, 7, 7:1, 8, 9,  
10, 11, 12, 13, 13:1, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23,  
35 23:1, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38,  
39, 40, 42, 43, 44, 45, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 56,  
58, 60, 60:1, 61, 62, 63, 64, 64:1, 65, 66, 68, 70, 72, 73,  
75, 76, 77, 79, 80, 81, 81:1, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89,  
90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103,  
40 104, 105, 106, 107, 108, 109, 111, 112, 113, 114, 115, 116,  
117, 118, 119, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 130,  
131, 132, 133, 134, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143,  
144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155,  
156, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 165:2, 166, 167,  
45 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 195, 281, 282, 283,  
283:1, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294,  
316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327,

328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339,  
340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347 und 349;

- C.I. Disperse Green 1, 2, 5, 6 und 9;

5 - C.I. Disperse Brown 1, 2, 3, 4, 4:1, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 18,  
19, 20 und 21;

10 - C.I. Disperse Black 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13,  
14, 15, 20, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 29:1, 30, 31, 32, 33,  
34 und 36;

15 - C.I. Solvent Yellow 2, 3, 7, 12, 13, 14, 16, 18, 19, 21, 25,  
25:1, 27, 28, 29, 30, 33, 34, 36, 42, 43, 44, 47, 56, 62, 72,  
73, 77, 79, 81, 82, 83, 83:1, 88, 89, 90, 93, 94, 96, 98,  
104, 107, 114, 116, 117, 124, 130, 131, 133, 135, 141, 143,  
144, 145, 146, 157, 160:1, 161, 162, 163, 167, 169, 172, 173,  
176, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 189, 190  
und 191;

20 - C.I. Solvent Orange 1, 2, 3, 4, 5, 7, 11, 14, 20, 23, 25,  
31A, 40:1, 41, 45, 54, 56, 58, 60, 62, 63, 70, 75, 77, 80,  
81, 86, 99, 102, 103, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112  
und 113;

25 - C.I. Solvent Red 1, 2, 3, 4, 8, 16, 17, 18, 19, 23, 24, 25,  
26, 27, 30, 33, 35, 41, 42, 45, 48, 49, 52, 68, 69, 72, 73,  
83:1, 84:1, 89, 90, 90:1, 91, 92, 106, 109, 111, 118, 119,  
122, 124, 125, 127, 130, 132, 135, 141, 143, 145, 146, 149,  
30 150, 151, 155, 160, 161, 164, 164:1, 165, 166, 168, 169, 172,  
175, 179, 180, 181, 182, 195, 196, 197, 198, 207, 208, 210,  
212, 214, 215, 218, 222, 223, 225, 227, 229, 230, 233, 234,  
235, 236, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 247 und  
248;

35 - C.I. Solvent Violet 2, 8, 9, 11, 13, 14, 21, 21:1, 26, 31,  
36, 37, 38, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 55, 56, 57, 58, 59,  
60 und 61;

40 - C.I. Solvent Blue 2, 3, 4, 5, 7, 18, 25, 26, 35, 36, 37, 38,  
43, 44, 45, 48, 51, 58, 59, 59:1, 63, 64, 67, 68, 69, 70, 78,  
79, 83, 94, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 104, 105, 111, 112,  
122, 124, 128, 129, 132, 136, 137, 138, 139 und 143;

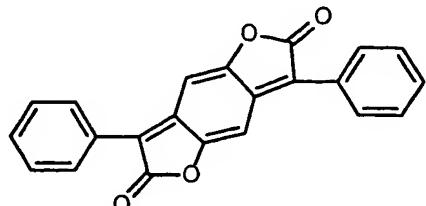
45 - C.I. Solvent Green 1, 3, 4, 5, 7, 28, 29, 32, 33, 34 und 35;

10

- C.I. Solvent Brown 1, 3, 4, 5, 12, 20, 22, 28, 38, 41, 42, 43, 44, 52, 53, 59, 60, 61, 62 und 63;
- C.I. Solvent Black 3, 5, 5:2, 7, 13, 22, 22:1, 26, 27, 28, 29, 34, 35, 43, 45, 46, 48, 49 und 50.

5 Darüber hinaus eignen sich substituierte Benzdifuranonfarbstoffe, deren Grundkörper der Formel

10



15

20 entspricht. Solche Farbstoffe können an einem oder beiden Phenylringen substituiert sein. Als Substituenten kommen Halogen, Alkyl, das gegebenenfalls durch nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, Alkoxy, dessen Alkylrest durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und darüber hinaus substituiert sein kann, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Amino, Cyano, Nitro und Alkoxy carbonyl in Betracht.

25 Ferner sind Farbstoffe der folgenden Formeln geeignet:

30

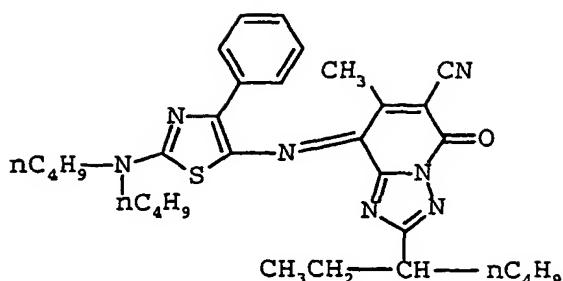
35

40

45

11

5

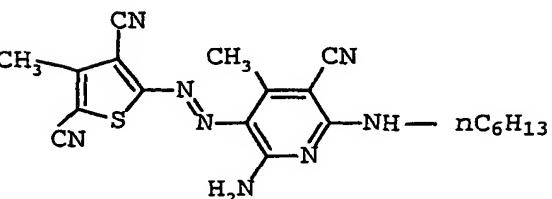
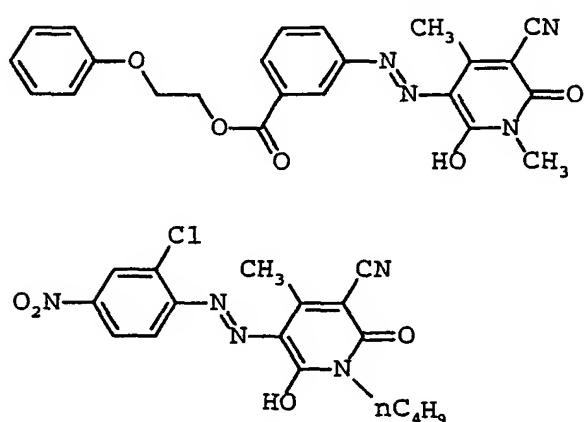


10

15

20

25



Weitere Beispiele für unlösliche Farbstoffe (A1) sind in den  
30 WO-A-97/46623, 98/24850 und 99/29783 aufgeführt.

Das ungelöste, dispergierte Farbmittel (A1) sollte möglichst feinteilig sein. Bevorzugt haben 95%, besonders bevorzugt 99%, der Farbmittelteilchen (A1) eine Teilchengröße ≤ 1 µm, vorzugsweise ≤ 0,5 µm.

Als Farbstoffe (A2), die im Wasser/Lösungsmittel-Gemisch löslich sind, eignen sich insbesondere Arylmethan-, Azo-, Methin-, Rhodamin- und Metallkomplexfarbstoffe, die saure bzw. ionische Gruppen enthalten.

Beispiele für geeignete Farbstoffe (A2) sind im einzelnen:

- C.I. Basic Yellow 2, 37, 78, 94, 96, 97, 98, 102 und 111;
- 45 - C.I. Basic Orange 2, 60, 62 und 63;
- C.I. Basic Red 1, 14, 49, 108 und 111;
- C.I. Basic Violet 1, 3, 4, 10, 11, 49 und 50;

12

- C.I. Basic Blue 26, 152, 157, 158 und 161;
- C.I. Basic Green 1 und 4;
- C.I. Basic Brown 1;
- C.I. Acid Orange 7 und 8;
- 5 - C.I. Acid Blue 9;
- C.I. Direct Yellow 4, 5, 11, 15, 127, 131 und 147;
- C.I. Direct Red 239 und 254;
- C.I. Direct Blue 161, 199, 279 und 281;
- C.I. Reactive Red 120.

10

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen enthalten in der Regel 0,01 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%, Farbmittel (A), wobei für Farbmittel (A1) Mengen im Bereich von 1 bis 6 Gew.-% und für Farbmittel (A2) 15 Mengen im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% besonders geeignet sind.

Basieren die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen auf unlösten Farbmitteln (A1), dann enthalten sie ein Dispergiermittel (B). Im Fall von gelösten Farbmitteln (A2), ist die Komponente 20 (B) selbstverständlich nicht erforderlich.

Als Komponente (B) eignen sich im Prinzip alle für wäßrige Systeme bekannten Dispergiermittel.

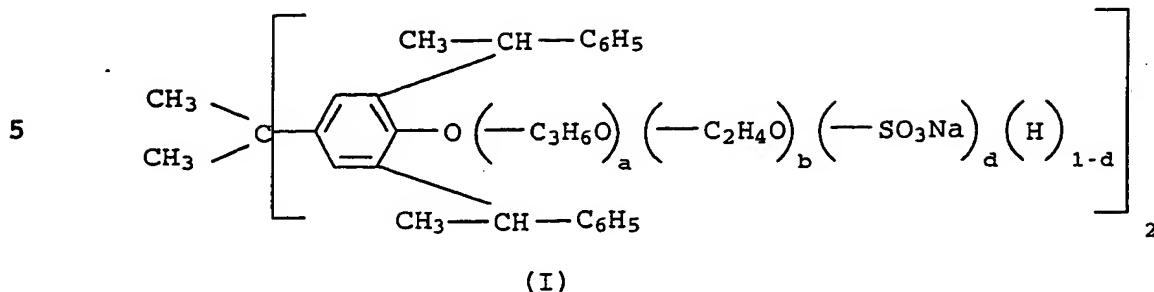
25 Besonders geeignet sind wasserlösliche Dispergiermittel auf der Basis eines oder mehrerer wasserlöslicher oxalkylierter Phenole (B1), eines oder mehrerer Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte (B2), eines oder mehrerer Kondensationsprodukte eines mindestens difunktionellen Isocyanats mit jeweils einer isocyanatreaktiven Gruppen tragenden Verbindungen (B3) oder eines oder mehrerer alkoxylierter Hydroxynaphthaline (B4).

Als Dispergiermittel (B1) sind oxalkylierte Phenole der Formel I bzw. II

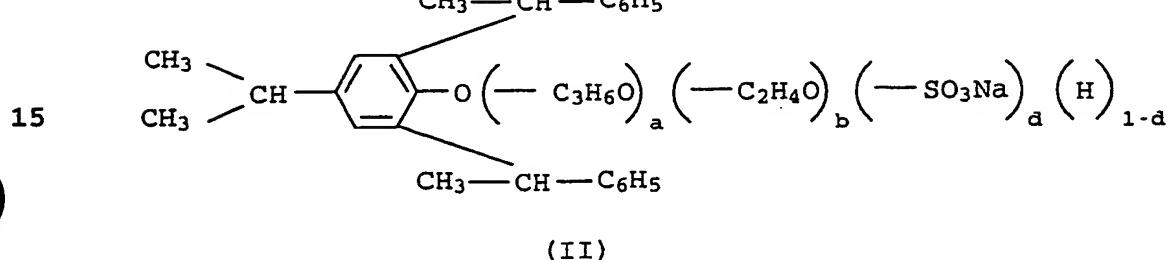
35

40

45



10



20

in denen

a 0 bis im Mittel 125,

25

b im Mittel 37 bis 250, wobei im Falle b&gt;37 das Verhältnis b:a mindestens 1:1 ist, und

30

d 0 oder 1 bedeuten,

oder deren Gemische bevorzugt.

Die Produkte der Formel I und II können durch Umsetzen der Phenolderivate der Formel III oder IV

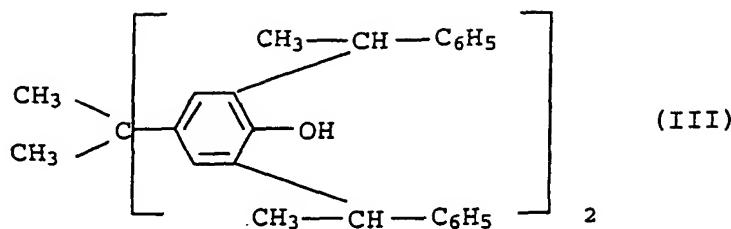
35

40

45

14

5



10

15

mit Propylenoxid und folgender Umsetzung des Adduktes mit Ethylenoxid oder durch Umsetzen von III und/oder IV mit Ethylenoxid erhalten werden. Gegebenenfalls werden die Addukte mit Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid vollständig oder partiell zu Schwefelsäurehalbester umgesetzt und die erhaltenen Halbester mit alkalisch wirkenden Mitteln neutral gestellt.

Die Phenole der Formel III und IV können durch Umsetzen von Phenol oder 2,2-(p,p'-Bishydroxydiphenyl)propan mit 3 oder 4 mol Styrol in Gegenwart von Säure als Katalysator erhalten werden. Die Phenole III und IV werden nach bekannten Verfahren zuerst mit Ethylenoxid oder nur mit Ethylenoxid in Gegenwart von sauer oder alkalisch wirkenden Katalysatoren zu den entsprechenden Oxalkylierungsprodukten I und II mit d=0 umgesetzt. Die Oxalkylierung kann z.B. nach dem in der US-A-2 979 528 beschriebenen Verfahren erfolgen. Für den Fall b > 37 muß der Quotient

$$\frac{b}{a} > 1 \text{ sein.}$$

35

Die Schwefelsäurehalbester werden durch Reaktion der Oxalkylierungsprodukte mit Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid hergestellt, wobei die Menge so gewählt werden kann, daß alle freien Hydroxygruppen oder nur ein Teil sulfatiert wird. Im letzteren Falle entstehen Gemische aus Verbindungen der Formel I und II, die freie und sulfatierte Hydroxygruppen enthalten. Zur Verwendung als Dispergiermittel werden die bei der Umsetzung erhaltenen Halbester der Schwefelsäure in wasserlösliche Salze überführt. Als solche kommen vorteilhaft die Alkalimetallsalze, z.B. die Natrium- oder Kaliumsalze, in Betracht. Dabei sind im Falle von Chlorsulfonsäure zwei Äquivalente, bei Schwefeltrioxid ein Äquivalent basisch wirkender Verbindungen erforderlich. Als

## 15

letztere verwendet man zweckmäßigerweise wäßriges Alkalimetallhydroxid. Bei der Neutralisation sollte die Temperatur 70°C nicht überschreiten. Die erhaltenen Salze können in Form von wäßrigen Lösungen oder auch als solche isoliert und in fester Form 5 verwendet werden.

Bevorzugt sind Dispergiermittel (B1), bei denen a 0 bis im Mittel 2,5, b im Mittel 37 bis 250 und d 0 bis im Mittel 0,5 ist. Besonders bevorzugt sind Dispergiermittel (B1), bei denen a 0 bis im 10 Mittel 2,5, b im Mittel 50 bis 100 und d im Mittel 0,5 ist.

Die Dispergiermittel (B1) sind bekannt und z.B. in der US-A-4 218 218 beschrieben.

15 Die Kondensationsprodukte (B2) sind durch Sulfonieren aromatischer Verbindungen wie Naphthalin selbst oder Naphthalin enthaltender Gemische und anschließendes Kondensieren der gebildeten Arylsulfonsäuren mit Formaldehyd erhältlich.

20 Als Ausgangsprodukt für die Herstellung der Arylsulfonsäuren kommt z.B. ein Gemisch solcher aromatischer Verbindungen in Betracht, die durch thermische Spaltung eines naphthenischen Rückstandsöls und Fraktionieren der Spaltprodukte erhältlich sind. Die naphthenischen Rückstandsöle fallen beispielsweise beim Crak- 25 ken von Leichtbenzin an und werden auch als hochsiedende aromatische Kohlenwasserstofföle bezeichnet. Das naphthenische Rückstandsöl wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 1400 bis 1700°C thermisch gespalten. Die Spaltprodukte werden dann einer fraktionierenden Destillation zugeführt. Die bei Normaldruck 30 (1013 mbar) von 100 bis 120°C übergehende Fraktion wird gesammelt und als aromatische Verbindung der Sulfonierung zugeführt. Eine solche Fraktion wird bei dem bekannten Acetylen-Öl-Quench-Prozeß 35 üblicherweise als Nebenprodukt erhalten (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985, Volume A1, Seiten 107 bis 112).

Diese Aromatenfraktion besteht aus einer Mischung vieler aromatischer Substanzen, deren Struktur und Menge praktisch nicht im einzelnen ermittelt werden kann. Folgende Arylverbindungen sind 40 die hauptsächlichsten Vertreter dieser Aromatenfraktion:

	Gew.-% in der Aromatenfraktion
Naphthalin	30 - 55
2-Methylnaphthalin	5 - 15
1-Methylnaphthalin	4 - 10
Inden	3 - 10
Diphenyl	1 - 5

Methylinden	1 - 5
Acenaphthen	1 - 4

Die Aromatenfraktion enthält außerdem an identifizierten Bestandteilen in Mengen von 0,1 bis etwa 2 Gew.% folgende Arylverbindungen: Fluoren, Indan, Methylstyrol, Phenanthren, Methylindan, Dimethylnaphthalin, Ethylnaphthalin, Xylole, Tetralin, Styrol, Methylethylbenzol, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Acetnaphthylen und Toluol.

10

Besonders geeignete Arylsulfonsäuren enthalten in der Regel a- und b-Naphthalinsulfonsäuren, wobei das Verhältnis der a- zu den b-Isomeren üblicherweise 20:1 bis 1:8, insbesondere 10:1 bis 1:5 beträgt.

15

Die Kondensationsprodukte weisen bei Verwendung der o.g. Aromatenfraktion bevorzugt einen Sulfonsäuregruppengehalt von maximal 40 Gew.-% auf.

20 Die Herstellung des Dispergiermittels (B2) kann in Gegenwart von aromatischen oder langkettigen aliphatischen Carbonsäuren, deren Salzen, Anhydriden oder Mischungen dieser Verbindungen vorgenommen werden.

25 Beispiele für geeignete aromatische Carbonsäuren oder deren Derivate sind Naphthalincarbonsäure, Naphthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Benzoësäure, Trimellitsäure, Phenylessigsäure, Phenoxyessigsäure, Salicylsäure, p-Hydroxybenzoësäure, Diphenylessigsäure, m-Hydroxybenzoësäure, Benzoltetracarbonsäure 30 oder Säureanhydride wie Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäure-anhydrid, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäureanhydrid oder Naphthalsäureanhydrid.

Geeignete langkettige aliphatische Carbonsäuren sind insbesondere 35 gesättigte oder olefinisch ungesättigte, lineare oder verzweigte aliphatische Monocarbonsäuren mit 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, natürlichen oder synthetischen Ursprungs, beispielsweise höhere Fettsäuren wie Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, 40 Linolsäure oder Linolensäure oder synthetisch hergestellte Carbonsäuren wie 2-Ethylhexansäure, Isononansäure oder Isotri-decansäure.

Als Salze der genannten Carbonsäuren kommen die Alkali-, 45 Ammonium- oder Erdalkalisalze in Betracht, die beispielsweise durch Neutralisation dieser Carbonsäuren mit Natronlauge, Kali-lauge, Lithiumhydroxid, Soda, Magnesiumcarbonat, Calciumoxid,

17

Calciumhydroxid, Ammoniak oder Alkanolaminen wie Ethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin erhältlich sind.

Bevorzugt sind Natriumbenzoat, Natriumphenylacetat, Natrium-5 salicylat, Natrium-4-hydroxybenzoat, Natriumterephthalat, Natrium-2-hydroxy-3-naphthalincarboxylat, Naphthalin-1-carbonsäure, Phthalsäureanhydrid oder Benzoesäure.

Als Dispergiermittel (B2) eignen sich in diesem Fall vor allem 10 solche Gemische, die 50 bis 97 Gew.-%, insbesondere 70 bis 95 Gew.-%, Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte und 3 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, aromatische oder langkettige aliphatische Carbonsäuren, deren Salze oder deren Anhydride oder Mischungen davon enthalten.

15

Vorteilhaft kann man bei der Herstellung der Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte (B2) auch von reinem Naphthalin (Reingehalt in der Regel > 95%) ausgehen.

20 Bei der Kondensation werden im allgemeinen 0,5 bis 1,5 mol, vorzugsweise 0,7 bis 1 mol, Formaldehyd je mol Naphthalin eingesetzt.

Der Sulfonsäuregruppengehalt dieser Kondensationsprodukte liegt 25 zweckmäßigerweise bei etwa 40 bis 50 Gew.-%.

Die Dispergiermittel (B2) sind bekannt und z.B. in der US-A-5 186 846, der DE-A-11 37 005 oder der EP-A-380 778 beschrieben.

30 Die Dispergiermittel (B3) stellen Kondensationsprodukte von mindestens difunktionellen Isocyanaten, die als Verknüpfungsstelle dienen, mit einer polymeren Verbindung, die an einem Kettenende mit einer isocyanatreaktiven Gruppe terminiert ist und die zu dispergierenden Feststoffteilchen mit dem Dispersionsmedium ver-35 trächtlich macht (im folgenden "Stabilisatorblock" genannt), und einem (Homo- oder Co-)Polymer eines stickstoffhaltigen Monomers oder einem Phosphonsäureester, die jeweils über eine isocyanatreaktive Gruppe verfügen und sich an die zu dispergierenden Feststoffteilchen anlagern (im folgenden "Ankergruppenblock" ge-40 nannt), dar.

Das die Verknüpfung von Stabilisatorblock und Ankergruppenblock bewirkende Isocyanat ist ein Diisocyanat oder ein hoher funktio-45 nelles Polyisocyanat mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 bis 4,5.

Die Diisocyanate können aromatisch oder aliphatisch sein, bevorzugt sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Tetramethylhexandiisocyanat, 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanato-cyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanato-methyl)cyclohexan(isophorondiisocyanat) und 2,4- und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, wobei Hexamethylendiisocyanat und 10 Isophorondiisocyanat besonders bevorzugt sind.

Die höher funktionellen Polyisocyanate können ebenfalls aromatisch oder aliphatisch sein. Auch hier sind die aliphatischen Polyisocyanate bevorzugt, vor allem solche mit einer mittleren 15 NCO-Funktionalität von 1,7 bis 5, insbesondere etwa 3. Beispielfhaft seien folgende Gruppen genannt:

- (a) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei die entsprechenden Isocyanato-Isocyanurate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei diesen Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um einfache Tris-isocyanatoalkyl- bzw. Triisocyanato-cycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuratring aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-%, und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 bis 4,5.
- (b) Uretidiondiisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, die sich vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat ableiten. Bei Uretidiondiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerrisierungsprodukte von Diisocyanaten.
- (c) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanato-hexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5.
- (d) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an Iso-

## 19

phorondiisocyanat mit einfachen mehrwertigen Alkoholen, wie Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemischen erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.

5 (e) Oxadiazintronigruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat 10 abgeleitet. Solche Oxadiazintronigruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.

(f) Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

15 Bei der den Stabilisatorblock bildenden polymeren Verbindung handelt es sich vorzugsweise um eine polymere Verbindung der allgemeinen Formel V

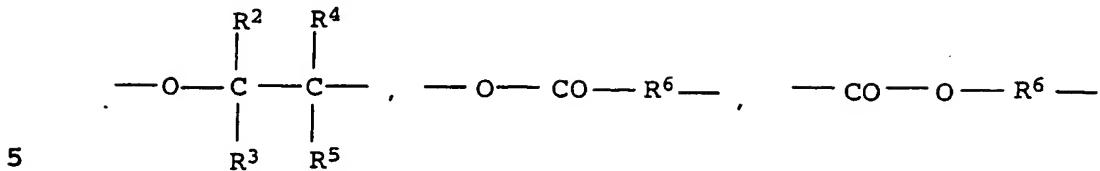


20

worin

25 R<sup>1</sup> für Wasserstoff, gegebenenfalls verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>-Alkyl, gegebenenfalls verzweigtes, gegebenenfalls mehrfach ungesättigtes C<sub>2</sub>-C<sub>28</sub>-Alkenyl, gegebenenfalls verzweigtes, gegebenenfalls mehrfach ungesättigtes C<sub>2</sub>-C<sub>28</sub>-Alkinyl oder den Rest eines Polymerisationsinitiators oder eines Kettenreglers steht,

30 M für gleiche oder verschiedene einpolymerisierte Einheiten von Monomeren, ausgewählt unter a,b-ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, gegebenenfalls mit Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Polyalkylenoxy oder Halogen ein- oder mehrfach substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-(Cyclo)alkyl- oder C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkylestern, Amiden, Nitrilen oder Anhydriden von a,b-ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, Vinyl- oder Allylestern aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren, Vinyl- oder Allylethern, ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren oder Sulfonsäurederivaten, gegebenenfalls halogenierten ethylenisch ungesättigten aliphatischen C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffen, aromatischen ethylenisch ungesättigten Verbindungen 40 oder zu Polyphosphacenen polymerisierbaren Verbindungen, oder für



oder — CO—O—R<sup>7</sup>—O—CO—R<sup>8</sup> —

10 steht, worin R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, -CH<sub>2</sub>-Cl oder -CH<sub>2</sub>-OH stehen, und R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander für eine C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen-, Arylen oder Aralkylengruppe stehen,

15 n für eine ganze Zahl zwischen 0 und 10000 steht, wobei n vorzugsweise ≥ 2, insbesondere ≥ 3 und besonders bevorzugt 30 bis 1000 ist, und

20 X für COO, O, S oder NR<sup>9</sup> steht, worin R<sup>9</sup> für H oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe steht.

Bevorzugt werden zum Aufbau der polymeren Verbindung V C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)acrylate eingesetzt. Besonders bevorzugt werden ein oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylmethacrylate, insbesondere Methylmethacrylat und/oder Butylmethacrylat, polymerisiert. Bei der isocyanatreaktiven Gruppe XH handelt es sich vorzugsweise um eine Hydroxylgruppe, die mit Hilfe von Initiatoren, die beim Zerfall ein Hydroxylradikal liefern, und/oder mit Hilfe von Kettenreglern, die eine Hydroxylgruppe enthalten, terminal in das Polyacrylat eingeführt werden kann.

Ganz besonders bevorzugt als polymere Verbindung V sind Mono- (in der Regel C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-)alkylether von Poly- (insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-)alkylenglykolen, die z.B. durch Umsetzung eines 35 Alkanols mit Alkenoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, oder Epichlorhydrin erhalten werden können. Besonders geeignet sind mit 5 bis 10000, vorzugsweise 5 bis 80 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid alkoxylierte C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>- (insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-)Alkanole, wobei Polyethylenenglykolmonomethylether 40 ganz besonders geeignet sind.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Stabilisatorblocks beträgt vorzugsweise etwa 250 bis 100000, insbesondere etwa 500 bis 7000.

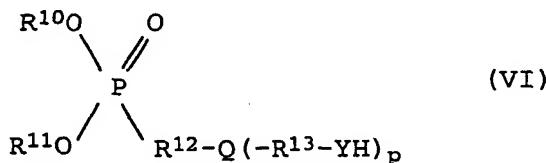
21

Eine zum Aufbau des Dispergiermittels (B3) geeignete Ausführungsform des Ankergruppenblocks basiert auf Homo- oder Copolymerisaten eines oder mehrerer Monomerer aus der Gruppe der N-Vinylamide, N-Vinylactame und vinyl- oder allylsubstituierten stickstoffhaltigen Heterocyclen. Beispiele für besonders geeignete Monomere sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyridin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol und N-Vinylformamid, wobei N-Vinylpyrrolidon bevorzugt ist. Vorzugsweise weist das Homo- oder Copolymer einen K-Wert von 10 bis 100, insbesondere 10 bis 30, auf. Die Terminierung durch eine Hydroxylgruppe als isocyanatreaktive Gruppe kann durch Durchführung der Polymerisation in Wasser oder einem niederen Alkohol wie Isopropanol oder durch Polymerisation in Gegenwart eines entsprechenden Kettenreglers und/oder Initiators erreicht werden.

15

Eine weitere zum Aufbau des Dispergiermittels (B3) geeignete Ausführungsform des Ankergruppenblocks bilden Phosphonsäureester der Formel VI

20



25

in der

$\text{R}^{10}$  und  $\text{R}^{11}$  unabhängig voneinander für  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ , insbesondere  $\text{R}^{10} = \text{R}^{11}$  für Methyl oder Ethyl stehen;

30

$\text{Q}$  für  $\text{NR}_{(2-p)}$  oder  $\text{CR}_{(3-p)}$  steht ( $\text{R} = \text{H}$  oder  $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$ );

35

$\text{R}^{12}$  und  $\text{R}^{13}$  unabhängig voneinander für eine chemische Bindung oder für gegebenenfalls mit  $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$  oder Aryl substituierte  $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkylen}$  stehen, das gegebenenfalls durch  $\text{O}$ ,  $\text{NR}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{COO}$ ,  $\text{OCO}$ ,  $\text{CONR}$  oder  $\text{NRCO}$  unterbrochen sein kann;

$\text{p}$  für 1 oder 2 steht; und

40  $\text{Y}$  für  $\text{COO}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{S}$  oder  $\text{NR}^{14}$  steht, wobei  $\text{R}^{14}$  für  $\text{H}$  oder eine  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkylgruppe}$  steht.

Bevorzugte Beispiele für diese Phosphonsäureester sind N,N-Bis(hydroxyethyl)aminomethylphosphonsäurediethylester, Dimethyl- und Diethylester von 3-Hydroxymethylamino-3-oxopropylphosphonsäure, 3-Aminopropylphosphonsäure, 1-Aminopropylphosphonsäure, 2-Aminoctylphosphonsäure, 1-Aminoctylphosphonsäure, 1-Aminobu-

tylphosphonsäure, Hydroxymethylphosphonsäure und 1-Hydroxyethylphosphonsäure.

Die Umsetzung des Di- oder Polyisocyanats mit dem Stabilisatorblock und dem Ankergruppenblock kann zweistufig oder in einer Eintopfreaktion erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung jedoch zweistufig, wobei in einer ersten Stufe das Di- oder Polyisocyanat mit dem Stabilisatorblock umgesetzt wird. Die Umsetzung kann in Substanz oder in einem Lösungsmittel erfolgen, wobei die Umsetzung in einem Lösungsmittel, wie Aceton, THF, Toluol, Dioxan, bevorzugt ist. Wenn der Stabilisatorblock durch Polymerisation einer ethylenisch ungesättigten Verbindung hergestellt worden ist, kann die Umsetzung des Stabilisatorblocks mit dem Di- oder Polyisocyanat vorteilhaft im gleichen Lösungsmittel wie die radikalische Polymerisation durchgeführt werden. Die Reaktion kann ohne Katalysator oder bevorzugt in Anwesenheit eines Katalysators, wie eines tertiären Amins, insbesondere Triethylamin, oder eines Metallsalzes, insbesondere Zinnoctoat oder Bleioctoat, oder einer metallorganischen Verbindung, wie Dibutylzinnlaurat oder Titanitetramethylat, durchgeführt werden. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 125°C, insbesondere 40 bis 90°C, durchgeführt.

Weitere Einzelheiten zu den Dispergiermitteln (B3) sind in der DE-A-198 429 52 beschrieben.

Bei den Dispergiermitteln (B4) handelt es sich um alkoxylierte Hydroxynaphthaline, wobei ethoxylierte  $\beta$ -Hydroxynaphthaline bevorzugt sind. Die Dispergiermittel (B4) weisen in der Regel ein mittleres Molekulargewicht Mw von 2000 bis 40000 g/mol, insbesondere 20000 bis 35000 g/mol, vor allem 25000 bis 30000 g/mol auf.

Die Dispergiermittel (B4) sind allgemein bekannt und auf übliche Weise durch Alkoxylierung von Hydroxynaphthalin zugänglich.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen weisen im Fall eines ungelösten Farbmittels (A1) einen Gehalt von in der Regel 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 10 Gew.-%, an Dispergiermittel (B) auf.

Als Komponente (C) enthalten die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen organisches Lösungsmittel. Niedermolekulares Tetrahydrofuran (C1) ist wesentlicher Bestandteil der Komponente (C), es kann allein oder vorzugsweise im Gemisch mit einem oder mehreren schwerverdampfbaren, in Wasser löslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln (C2) eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäß verwendete Polytetrahydrofuran (C1) hat üblicherweise ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 150 bis 500 g/mol, bevorzugt von 200 bis 300 g/mol und besonders bevorzugt von etwa 250 g/mol (entsprechend einer Molekulargewichtsverteilung von 225 bis 275 g/mol; Poly-THF 250, BASF).

Das Polytetrahydrofuran (C1) kann auf bekannte Weise über kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden. Dabei entstehen lineare Polytetramethylenglykole.

10

Wenn das Polytetrahydrofuran (C1) im Gemisch mit weiteren organischen Lösungsmitteln (C2) vorliegt, werden hierfür erfindungsgemäß schwerverdampfbare (d.h. in der Regel einen Siedepunkt  $> 100^\circ\text{C}$  aufweisende) und damit eine wasserrückhaltende Wirkung besitzende organische Lösungsmittel eingesetzt, die in Wasser löslich oder mit Wasser mischbar sind.

Als Lösungsmittel (C2) eignen sich mehrwertige Alkohole, bevorzugt unverzweigte und verzweigte mehrwertige Alkohole mit 2 bis 8, insbesondere 3 bis 6, Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Pentite wie Arabit, Adonit und Xylit und Hexite wie Sorbit, Mannit und Dulcitol.

25 Weitere geeignete Lösungsmittel (C2) sind Polyethylen- und Polypropylenglykole, worunter auch die niederen Polymere (Di-, Tri- und Tetramere) verstanden werden sollen, und deren Mono- (vor allem  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -, insbesondere  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -) alkylether. Bevorzugt sind Polyethylen- und Polypropylenglykole mit mittleren Molekulargewichten von 100 bis 1500 g/mol, insbesondere von 200 bis 800 g/mol, vor allem von 300 bis 500 g/mol. Als Beispiele seien Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Diethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Triethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykol und Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether genannt.

Weiterhin als Lösungsmittel (C2) geeignet sind Pyrrolidon und N-Alkylpyrrolidone, deren Alkylkette vorzugsweise 1 bis 4, vor allem 1 bis 2, Kohlenstoffatome enthält. Beispiele für geeignete Alkylpyrrolidone sind N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

Beispiele für besonders bevorzugte Lösungsmittel (C2) sind 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Sorbit, Diethylenglykol, Polyethylenglykol ( $M_w$  300 bis 500 g/mol), Diethylenglykolmonobutyl-

ether, Triethylenglykolmonobutylether, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

Das Polytetrahydrofuran (C1) kann mit einem oder mehreren (z.B. 5 zwei, drei oder vier) Lösungsmitteln (C2) gemischt werden.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 10 bis 10 20 Gew.-%, Lösungsmittelkomponente (C).

Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis von (C2) zu (C1) im Bereich von 20 : 1 bis 1 : 1. Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen enthalten dementsprechend bevorzugt 0,5 bis 20 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, Polytetrahydrofuran (C1) und 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, Lösungsmittel (C2).

Ein Beispiel für eine besonders bevorzugte Lösungsmittelkomponente (C) ist die Kombination von 1 bis 10 Gew.-% Polytetrahydrofuran ( $M_w$  150 bis 500 g/mol), 1 bis 10 Gew.-% Glycerin, Sorbit und/oder Propylenglykol, 1 bis 10 Gew.-% Polyethylenglykol ( $M_w$  300 bis 500 g/mol) und 1 bis 10 Gew.-% Di- und/oder Triethylenglykolmonobutylether (Mengen jeweils bezogen auf das Gewicht der Farbmittelzubereitung). 25

Die Lösungsmittelkomponente (C), insbesondere auch die genannte besonders bevorzugte Lösungsmittelkombination, kann vorteilhaft durch Harnstoff (in der Regel 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das 30 Gewicht der Farbmittelzubereitung) ergänzt werden, der die waserrückhaltende Wirkung des Lösungsmittelgemisches (C) noch verstärkt.

Wasser stellt den Hauptbestandteil (D) der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen dar. Sein Gehalt beträgt üblicherweise 35 50 bis 95 Gew.-%. Für bindemittelfreie Zubereitungen ist dabei ein Wassergehalt von 60 bis 80 Gew.-% bevorzugt, in bindemittelhaltigen Zubereitungen beträgt der Wassergehalt vorzugsweise 50 bis 75 Gew.-%.

40 Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen weitere Hilfsmittel, wie sie insbesondere für (wässrige) Ink-Jet-Tinten und in der Druck- und Lackindustrie üblich sind, enthalten. Genannt seien z.B. Konservierungsmittel (wie 1,2-Benzisothiazolin-3-on und dessen Alkalimetallsalze, 45 Glutardialdehyd und/oder Tetramethylolacetylendiharnstoff), Antioxidantien, Entgaser/Entschäumer (wie Acetylendiole und ethoxy-

## 25

lierte Acetylendiole, die üblicherweise 20 bis 40 mol Ethylenoxid pro mol Acetylendiol enthalten und gleichzeitig auch dispergiert (dispergierend wirken), Mittel zur Regulierung der Viskosität, Verlaufs- hilfsmittel, Benetzer (z.B. benetzend wirkende Tenside auf der Basis von ethoxylierten oder propoxylierten Fett- oder Oxo- alkoholen, Propylenoxid/Ethylenoxid-Blockcopolymeren, Ethoxylaten von Ölsäure oder Alkylphenolen, Alkylphenolethersulfaten, Alkyl- polyglycosiden, Alkylphosphonaten, Alkylphenylphosphonaten, Alkylphosphaten, Alkylphenylphosphaten oder bevorzugt Polyethersi- loxan-Copolymeren, insbesondere alkoxylierten 2-(3-Hydroxy- propyl)heptamethyltrisiloxanen, die in der Regel einen Block aus 7 bis 20, vorzugsweise 7 bis 12, Ethylenoxideinheiten und einen Block aus 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Propylenoxideinheiten aufweisen und in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-% in den Farbmittel- zubereitungen enthalten sein können), Antiabsetzmittel, Glanzver- besserer, Gleitmittel, Haftverbesserer, Hautverhinderungsmittel, Mattierungsmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, Hydrophobier- mittel, Lichtschutzadditive, Griffverbesserer, Antistatikmittel und Basen wie Triethanolamin zur Regulierung des pH-Wertes. Wenn diese Mittel Bestandteil der erfindungsgemäßen Pigment- zubereitungen sind, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel ≤ 2 Gew.-%, insbesondere ≤ 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbmittelzubereitung.

Erfindungsgemäße bindemittelfreie Farbmittelzubereitungen weisen üblicherweise eine dynamische Viskosität von 1 bis 7 mm<sup>2</sup>/sec, vorzugsweise 1 bis 5 mm<sup>2</sup>/sec, insbesondere von 1 bis 3 mm<sup>2</sup>/sec, auf. Erfindungsgemäße bindemittelhaltige Farbmittelzubereitungen haben eine dynamische Viskosität von in der Regel 1 bis 25 mm<sup>2</sup>/sec, bevorzugt 1 bis 15 mm<sup>2</sup>/sec, vor allem von 1 bis 10 mm<sup>2</sup>/sec.

Die Oberflächenspannung der erfindungsgemäßen (bindemittelfreien oder bindemittelhaltigen) Farbmittelzubereitungen beträgt in der Regel 24 bis 70 mN/m, insbesondere 30 bis 60 mN/m.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen liegt im allgemeinen bei 5 bis 10, vorzugsweise bei 7 bis 9.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen auf Basis von ungelöstem Farbmittel (A1) geht man zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man mischt das Farbmittel (A1), beispielsweise in Form eines was- serhaltigen Preßkuchens, zusammen mit dem Dispergiermittel (B) in Gegenwart von Wasser und dispergiert in einer geeigneten Apparatur vor. Die resultierende Mischung mahlt man anschließend in

einer Mühle, um die gewünschte Teilchengrößenverteilung (in der Regel  $\leq 1 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $\leq 0,5 \mu\text{m}$ ) zu erreichen. Nach Einstellung der gewünschten Farbmittelkonzentration durch Zugabe von Lösungsmittel (C), Wasser und gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln filtert man mit einer Filtriervorrichtung mit Feinabtrennung im Bereich von 1 bis  $0,5 \mu\text{m}$ .

Als Ausgangsmaterial für Zubereitungen mit gelöstem Farbstoff (A2) sind höher konzentrierte Farbstofflösungen, z.B. 10 bis 30 gew.-%ige Flüssigkeinstellungen von Papierfarbstoffen, besonders geeignet. Diese werden gegebenenfalls entsalzt und filtriert (z.B. Nanofiltration), bevor die gewünschte Farbstoffkonzentration eingestellt wird.

15 Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen können vorteilhaft in dem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren zum Bedrucken von flächigen oder dreidimensional gestalteten Substraten in Ink-Jet-Verfahren eingesetzt werden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Farbmittelzubereitungen auf das Substrat aufdrückt 20 und den erhaltenen Druck gewünschtenfalls anschließend fixiert.

Beim Ink-Jet-Verfahren werden die üblicherweise wässrigen Tinten in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprührt. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte 25 gleichmäßig durch eine Düse gepreßt und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem letztgenannten 30 Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23 bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 35 27 bis 32, 1989, beschrieben.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen als Tinten für das Bubble-Jet-Verfahren und für das Verfahren mittels eines piezoelektrischen Kristalls.

40 Ist eine Fixierung des Drucks erwünscht, so kann man auf bekannte Weise und wie in der WO-A-99/01516 beschrieben vorgehen und z.B. ein Bindemittel, gewünschtenfalls in Form einer Dispersion oder Emulsion, auf das bedruckte Substrat auftragen und härten oder 45 eine Folie auflamieren.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen können jedoch auch bereits das thermisch oder strahlungchemisch härtbare Bindemittel, in der Regel in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-% (ber. 100% Festkörper), enthalten.

5

Als thermisch härtbare Bindemittel eignen sich z.B. besonders durch Polykondensation vernetzende Bindemittel auf Basis von methylolgruppenhaltigen Acrylaten.

10 Als bevorzugte Systeme seien dabei Mischungen von

1 bis 10 Gew.-% N-Methylol(meth)acrylamid oder deren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-ethern und gewünschtenfalls Halogenhydringruppen enthaltenden Monomeren wie 2-Hydroxy-3-chlorpropylacrylat und

15

90 bis 99 Gew.-% Comonomeren, z.B. aus der Gruppe Butadien, Styrol, (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylnitril, (Meth)Acrylsäure- und Vinylester mit bis zu 12 C-Atomen, Vinylchlorid und N-Vinylpyrrolidon

20

genannt, wie sie beispielsweise in der DE-A-16 19 656 beschrieben sind.

Unter Einwirkung von Säuren bzw. unter Wärmeeinfluß Protonen abspaltenden Verbindungen wie Ammoniumphosphaten bewirken die methylolgruppenhaltigen Acrylsäurederivate zusätzliche Vernetzung.

Als weitere Beispiele für geeignete thermisch härtbare Bindemittel seien auf Polyurethanprepolymeren basierende Bindemittel genannt, die ebenfalls durch Polykondensation vernetzen.

Bei den strahlungshärtbaren Bindemitteln handelt es sich erfindungsgemäß um Bindemittel, die durch Strahlung hoher Energie, d.h. elektromagnetische Strahlung insbesondere von 220 bis 450 nm (UV-Strahlung) oder Elektronenstrahlen, zu härten sind. Geeignet sind sowohl radikalisch als auch kationisch polymerisierbare Bindemittelkomponenten sowie auch deren Mischungen.

40 Als Beispiele seien acrylatgruppenhaltige, vinylgruppenhaltige und/oder epoxygruppenhaltige Monomere, Prepolymere und Polymere und deren Mischungen genannt.

45 Weitere Einzelheiten zu diesen Bindemitteln sind der WO-A-99/01516 zu entnehmen.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen können auf alle Arten von Substratmaterialien gedruckt werden. Als Substratmaterialien seien z.B.

5 - cellulosehaltige Materialien wie Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die auch lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,

10 - metallische Materialien wie Folien, Bleche oder Werkstücke aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Zink oder Legierungen dieser Metalle, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,

15 - silikatische Materialien wie Glas, Porzellan und Keramik, die ebenfalls beschichtet sein können,

20 - polymere Materialien jeder Art wie Polystyrol, Polyamide, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Melaminharze, Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polyurethane, Polycarbonate, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone und entsprechende Copolymeren und Blockcopolymere, biologisch abbaubare Polymere und natürliche Polymere wie Gelatine,

25 - textile Materialien wie Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware, Non-wovens und konfektionierte Ware aus Polyester, modifiziertem Polyester, Polyestertermischgewebe, cellulosehaltige Materialien wie Baumwolle, Baumwollmischgewebe, Jute, Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyestertermikofasern und Glasfasergewebe,

30 - Leder, sowohl Naturleder als auch Kunstleder, als Glatt-, Nappa- oder Velourleder,

35 - Lebensmittel und Kosmetika

40 genannt.

45 Das Substratmaterial kann dabei flächig oder dreidimensional gestaltet sein und sowohl vollflächig als auch bildmäßig mit den erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen bedruckt werden.

45 Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen zeichnen sich als Ink-Jet-Tinten mit insgesamt vorteilhaften Anwendungseigenschaften, vor allem gutem Anschreibverhalten und gutem Dauerschreib-

verhalten (Kogation) sowie, insbesondere bei Verwendung der besonders bevorzugten Lösungsmittelkombination (C), gutes Trocknungsverhalten, aus und ergeben Druckbilder hoher Qualität, d.h. hoher Brillanz und Farbtiefe sowie hoher Reib-, Licht-, Wasser- und Naßreibechtheit. Besonders geeignet sind sie zum Drucken auf gestrichenes und ungestrichenes Papier.

#### Beispiele

##### 10 I) Herstellung erfindungsgemäßer Farbmittelzubereitungen

###### Beispiel 1

15 g C.I. Pigment Yellow 138, 5 g 1,2-Propylenglykol und 10 g eines Dispergiermittels (B1) auf Basis eines oxalkylierten Phenols, das in der US-A-4 218 218 als Dispergiermittel 13 beschrieben ist, 0,37 g 50 gew.-%ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd und 0,75 g 47 gew.-%ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylen-diharnstoff wurden mit vollentsalztem Wasser zum Gesamtgewicht von 100 g aufgefüllt und in einem Dissolver vordispersiert. Dann wurde der pH-Wert mit Triethanolamin auf 8,5 gestellt.

Anschließend wurde die Mischung so lange in einer vertikalen Rührwerkskugelmühle mit Doppelmahlscheibe bei 10 m/s Umfangsgeschwindigkeit unter Verwendung von 660 g yttriumstabilisierten Zirkonoxid-Perlen (Durchmesser 0,3 - 0,4 mm) gemahlen, bis 99% der Pigmentteilchen eine Größe von kleiner 1µm aufwiesen.

Zur Endeinstellung (4 gew.-%ige Zubereitung) wurden 37,5 g Mahlgut mit 0,25 g 50 gew.-%iger wäßriger Lösung von Glutardialdehyd, 0,22 g 47 gew.-%iger wäßriger Lösung von Tetramethylolacetylendiharnstoff, 10 g Triethylenglykolmonobutylether und 10 g Polytetrahydrofuran 250 (BASF) versetzt, mit Wasser bis zu einem Gesamtgewicht von 100 g aufgefüllt, gemischt und über ein Sieb mit einer Porengröße von 1 µm filtriert.

###### Beispiel 2 bis 69

Die Pigmentzubereitungen der Beispiele 2 bis 69 wurden analog Beispiel 1 hergestellt. In Beispiel 20 und 21 sowie 22 und 23 wurde jedoch ein Dispergiermittel (B3) bzw. (B3') auf Basis eines Umsetzungsprodukts eines Triisocyanats mit zwei jeweils eine isocyanatreaktive Gruppe enthaltenden Verbindungen eingesetzt (Beispiel 1 bzw. Beispiel 4 der DE-A-198 42 952).

## Dispergiermittel (B3)

Zu einer auf 50°C erwärmten, 35 gew.-%igen Lösung von Polyethylen-glykolmonomethylether (MG 2000, 1 mol) in Aceton wurden ein handelsübliches trifunktionelles Isocyanat (Basonat® HB 100, BASF; 1 mol) sowie Dibutylzinndilaurat als Katalysator gegeben. Entsprechend dem verbleibenden Isocyanatgehalt wurde anschließend OH-monofunktionalisiertes Polyvinylpyrrolidon (PVP, K-Wert etwa 17) zugegeben. Die Reaktion wurde fortgesetzt, bis keine Isocyanatgruppen mehr nachzuweisen waren.

## Dispergiermittel (B3')

Zu einer auf 50°C erwärmten, 45 gew.-%igen Lösung von Polyethylen-glykolmonomethylether (MG 2000, 1 mol) in Tetrahydrofuran wurden ein handelsübliches trifunktionelles Isocyanat (Basonat HB 100, BASF; 1 mol) sowie Dibutylzinndilaurat als Katalysator gegeben. Entsprechend dem verbleibenden Isocyanatgehalt wurde anschließend N,N-Bis(hydroxyethyl)aminomethyldiethyl(phosphonat (Fyrol® 6, Akzo; etwa 2 mol; 50 gew.-%ig in Tetrahydrofuran) gegeben. Die Reaktion wurde fortgesetzt, bis keine Isocyanatgruppen mehr nachzuweisen waren.

In Beispiel 41 bis 57 und 64 bis 69 wurde ein Dispergiermittel (B4) auf Basis eines ethoxylierten  $\beta$ -Hydroxynaphthalins ( $M_w$  27000 g/mol) eingesetzt.

Zusätzlich wurde in Beispiel 58 bis 69 ein handelsüblicher thermisch härtbarer Textilbinder auf Basis eines Acrylat/Styrol-Copolymerisats eingesetzt.

Weitere Angaben zu den erhaltenen Pigmentzubereitungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei den Prozentangaben handelt es sich jeweils um Gew.-%.

35

Dabei bedeuten:

Biozid A: 50%ige wässrige Lösung von Glutaraldehyd

40 Biozid B: 4%ige wässrige Lösung von Tetramethylolacetylendiharnstoff

Biozid C: 20%ige Lösung von 1,2-Benzisothiazolon-3-on in wässrigem Ethylenglykol

31

Biozid D: 10%ige Lösung von 1,2-Benzisothiazolon-3-on in  
wäßrigem Propylenglykol

Netzmittel: 2-(3-Hydroxypropyl)heptamethyltrisiloxan, zunächst  
5 ethoxyliert und dann propoxylert (11 mol EO/  
5 mol PO)

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1

	Zubereitung Nr.				
	9	10	11	12	13
C.I.Pigment Yellow 138	4 %	4 %			
C.I.Pigment Red 122					
C.I.Pigment Blue 15:3	4 %				4 %
C.I.Pigment Blue 15:4					4 %
C.I.Pigment Black 7				4 %	
C.I.Pigment Green 7					
C.I.Pigment Violet 19					
Dispergiermittel	2 % B1	2 % B1	2 % B1	2 % B1	2 % B1
Polytetrahydrofuran 250	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %
N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon					
1,2-Propylenglykol			15 %	15 %	15 %
Diethylenglykol	15 %	15 %			
Triethylenglykollomonobutylether					
Diethylenglykollomonobutylether					
Polyethylenglykol (MG 400)					
Biozid A					
Biozid B					
vollentsalztes Wasser	74 %	74 %	74 %	74 %	74 %
Gesamt	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
					100 %











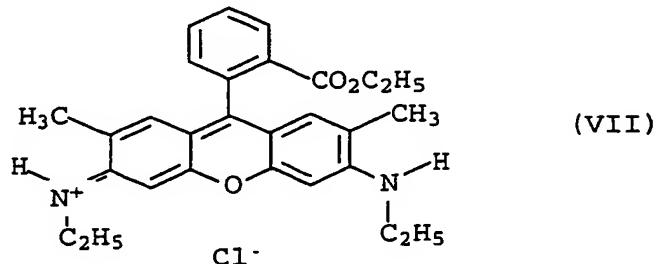


	Zubereitung Nr.					
	64	65	66	67	68	69
C.I. Pigment Yellow 138	4%					
C.I. Pigment Red 122		2,5%				
C.I. Pigment Blue 15:4			2%			
C.I. Pigment Blue 15:3						
C.I. Pigment Orange 43				2,5%		
C.I. Pigment Green 7					2,5%	
C.I. Pigment Red 146						3%
Dispergiermittel	2% B4	2,5% B4	2% B4	2,5% B4	2,5% B4	3% B4
Polytetrahydrofuran 250	6%	6%	6%	6%	6%	6%
Glycerin	6%	6%	6%	6%	6%	6%
1,2-Propylenglykol	1,33%	0,83%	0,67%	0,83%	0,83%	1%
Triethylenglykolmonobutylether	3%	3%	3%	3%	3%	3%
Polyethylenglykol (MG 400)	5%	5%	5%	5%	5%	5%
Harnstoff	1%	1%	1%	1%	1%	1%
Netzmittel	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Triethanolamin	0,04%					
Biozid A						
Biozid B						
Biozid C	0,2%	0,12%	0,1%	0,12%	0,12%	0,15%
Biozid D						
Bindemittel	15%	15%	15%	15%	15%	15%
vollentsalztes Wasser	55,93%	57,55%	58,73%	57,55%	57,55%	56,35%
Gesamt	100%	100%	100%	100%	100%	100%

## Beispiel 70

2,5 g eines 80 gew.-%igen wasserfeuchten Preßkuchens des Farbstoffs der Formel VII

10



20

Beispiele 71 bis 86

Die Farbstoffzubereitungen der Beispiele 71 bis 86 wurden analog Beispiel 70 hergestellt.

25

Weitere Angaben zu den erhaltenen Farbstoffzubereitungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Bei den Prozentangaben handelt es sich jeweils um Gew.-%.

30

35

40

45

Tabelle 2

	Zubereitung Nr.					
	70	71	72	73	74	75
Farbstoff der Formel (VII)	2 %	2 %	2 %			
C.I. Reactive Blue 72				2 %	2 %	2 %
C.I. Acid Yellow 5						3 %
C.I. Reactive Red 187						3 %
C.I. Acid Red 87						
C.I. Reactive Red 120						
Polytetrahydrofuran 250	2 %	2 %	2 %	2 %	2 %	2 %
N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon			8 %		8 %	
1,2-Propylenglykol	8 %			8 %		8 %
Diethylenglykol		8 %			8 %	
vollentsalztes Wasser	88 %	88 %	88 %	88 %	88 %	87 %
Gesamt	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

	Zubereitung Nr.					
	78	79	80	81	82	83
Farbstoff der Formel (VII)						
C.I. Reactive Blue 72						
C.I. Acid Yellow 5 "	3 %					
C.I. Reactive Red 187		2 %	2 %			
C.I. Acid Red 87				2 %	2 %	
C.I. Reactive Red 120						4 %
Polytetrahydrofuran 250	2 %	2 %	2 %	2 %	2 %	2 %
N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon	8 %		8 %		8 %	
1,2-Propylenglykol				8 %		8 %
Diethylenglykol	8 %			8 %		8 %
vollentsalztes Wasser	87 %	88 %	88 %	88 %	88 %	86 %
Gesamt	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

## II) Prüfung erfindungsgemäßer Farbmittelzubereitungen

Alle Farbmittelzubereitungen zeigten beim Verdrucken mit handel-  
5 süblichen Ink-Jet-Druckern sowohl auf gestrichenem als auch auf  
ungestrichenem Papier ausgezeichnetes Anschreib- und Durch-  
schreibverhalten und ergaben Drucke hoher Brillanz.

Die im Fall von Beispiel 24 bis 57 wie folgt untersuchten physi-  
10 kalischen und drucktechnischen Eigenschaften sind in Tabelle 3  
zusammengestellt:

## 1) Oberflächenspannung

15 Die Oberflächenspannung wurde mit dem Digital-Tensiometer K  
10 der Fa. Krüss bestimmt. Die in Tabelle 3 angegebenen Werte  
sind die Mittelwerte aus 3 Messungen.

## 2) Viskosität

20 Die kinetische Viskosität wurde nach der Ubbelohde Methode  
(DIN 51662) bestimmt.

## 3) pH-Wert

25 Der pH-Wert wurde mit einem pH-Meter 763 der Fa. Knick be-  
stimmt.

30 Die drucktechnischen Eigenschaften wurden auf einem Ink-Jet-  
Drucker Mimaki JV2/130 untersucht.

## 4) Anschreibverhalten

35 Die Bewertung des Anschreibverhaltens erfolgte nach folgendem  
Bewertungssystem:

Note 1: Drucker schreibt nach 72 h mit allen Düsen an.

40 Note 2: Drucker schreibt nach 72 h nach Reinigung mit allen  
Düsen an.

Note 3: Drucker schreibt nach 72 h nach mehrfacher Reinigung  
mit allen Düsen an.

45 Note 4: Nach 72 h sind eine oder mehrere Düsen irreversibel  
verstopft.

## 5) Dauerschreibverhalten

Die Bewertung des Dauerschreibverhaltens erfolgte nach folgendem Bewertungssystem:

5

Note 1: 100 Seiten DIN A4-Format werden ohne Reinigung mit allen Düsen bedruckt.

10

Note 2: 100 Seiten DIN A4-Format werden ohne Reinigung mit maximal 4 fehlenden (verstopften) Düsen bedruckt.

Note 3: 100 Seiten DIN A4-Format werden mit zwischengeschalteter Reinigung mit allen Düsen bedruckt.

15

Note 4: Weniger als 100 Seiten DIN A4-Format werden mit zwischengeschalteter Reinigung mit allen Düsen bedruckt.

## 6) Trocknungsverhalten

20

Die Bewertung des Trocknungsverhaltens erfolgte visuell während des Druckens auf ein handelsübliches Premium Ink Jet Papier (Flächengewicht 140 g/m<sup>2</sup>; Fa. Cham Tenero) nach folgendem Bewertungssystem:

25

Note 1: Der Druck ist während des Druckens von 10 Zeilen ohne Trocknungseinheit trocken.

Note 2: Der Druck ist beim Aufwickeln ohne Trocknungseinrichtung trocken.

30

Note 3: Der Druck ist beim Aufwickeln mit Trocknungseinrichtung trocken.

35

Note 4: Der Druck ist beim Aufwickeln trotz Trocknungseinrichtung nicht trocken.

Tabelle 3

Zuber. Nr.	Ober- flächen- spannung [mN/m]	Viskosi- tät [mm <sup>2</sup> /s]	pH- Wert	An- schreib- verhalten Note	Durch- schreib- verhalten Note	Trocknungs- verhalten Note
24	30,8	3,16	7,5	1	1	1
25	28,8	2,94	8,6	1	1	1
26	28,3	2,96	8,2	1	1	1
27	27,8	3,12	7,6	1	1	1
28	29,5	2,98	8,0	1	1	1
29	29,4	3,68	8,0	1	1	1
30	41,9	3,50	7,6	2	1	1

Zuber. Nr.	Ober- flächen- spannung [mN/m]	Viskosi- tät [mm <sup>2</sup> /s]	pH- Wert	An- schreib- verhalten Note	Durch- schreib- verhalten Note	Trocknungs- verhalten Note
5	31	42,8	3,20	6,4	2	1
	32	42,9	3,17	7,3	1	1
	33	42,9	3,17	7,3	1	1
	34	23,0	2,53	7,3	1	1
	35	28,8	2,99	7,3	1	1
	36	27,6	2,77	8,1	1	1
10	37	27,1	2,87	7,8	1	1
	38	22,7	2,91	7,4	1	1
	39	27,6	2,97	7,6	1	1
	40	22,5	2,95	7,5	2	1
	41	30,6	3,30	7,6	1	1
	42	29,0	3,10	8,4	1	1
15	43	28,8	3,00	8,7	1	1
	44	27,1	3,40	7,7	1	1
	45	29,0	3,00	8,2	1	1
	46	29,9	3,50	8,1	1	1
	47	42,8	3,40	7,5	1	1
	48	42,1	3,10	6,5	1	2
20	49	42,5	3,30	7,4	2	1
	50	41,5	3,20	7,2	2	1
	51	23,2	2,53	7,4	1	1
	52	28,5	2,96	7,5	2	1
	53	27,7	2,68	8,0	2	1
	54	27,3	2,65	7,9	1	1
25	55	22,3	2,79	7,3	1	2
	56	27,3	2,89	7,8	1	1
	57	22,8	2,91	7,3	1	2

Farbmittelzubereitungen

Zusammenfassung

5

Farbmittelzubereitungen, enthaltend

A) mindestens ein dispergiertes (A1) oder gelöstes (A2) Farbmittel,

10

B) im Fall eines Farbmittels (A1) ein Dispergiermittel,

C) ein niedermolekulares Polytetrahydrofuran (C1), gewünschtenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren schwerverdampfbaren, 15 in Wasser löslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln (C2) und

D) Wasser

20

als wesentliche Bestandteile.

25

30

35

40

45